Ueber die

Einwirkung des reinen Wassers

und

verschiedener neutraler Salzlösungen

auf

Rohrzucker.

Eine von der philosophischen Facultät der Universität Rostock

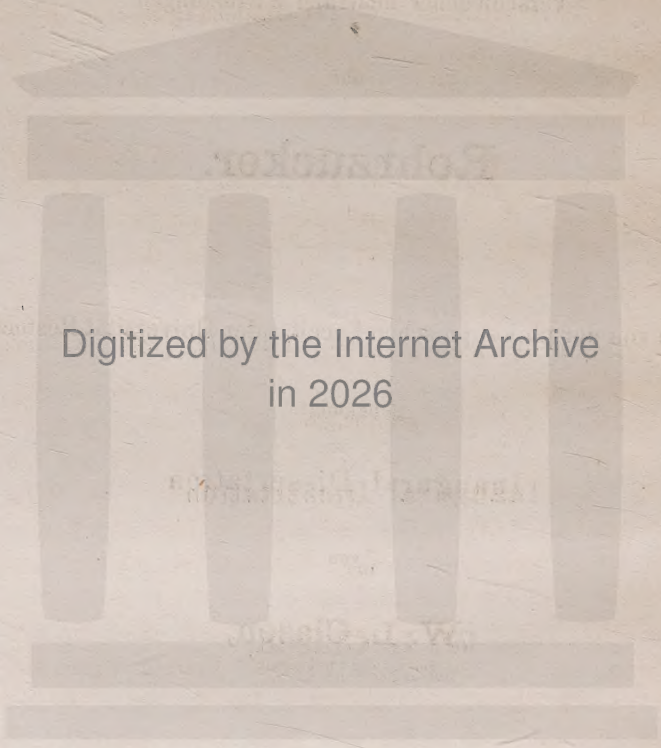
genehmigte

Inaugural-Dissertation

von

W. L. Clasen,
Doctor der Philosophie.

Leipzig
Druck von Fischer & Wittig.
1868.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0123

Dass Rohrzucker unter Einwirkung des Wassers und der Wärme Molekularveränderungen erleide, welche den durch verdünnte Säuren hervorgebrachten gleichen, wurde zuerst von Soubeiran*) constatirt. Später zeigte Berthelot**) dass Rohrzucker mit wenig Wasser auf 100° C. erhitzt allmählich in Traubenzucker d. i. gährungsfähigen Zucker umgewandelt werde und dass diese Reaction durch das Beisein von Chlorcalcium und Chlorammonium bedeutend beschleunigt werde. Desgleichen bewies Maumené, dass Rohrzucker in Berührung mit kaltem, reinen Wasser allmählich in Traubenzucker übergehe***). Die ausführlichsten Untersuchungen über diesen Gegenstand verdanken wir Béchamp†), der sowohl den Einfluss des reinen Wassers als auch den verschiedener Salzlösungen auf Rohrzucker beobachtete. Béchamp erhielt fast dieselben Resultate, wie die vorerwähnten Forscher d. h. auch er konnte nachweisen, dass kaltes Wasser den Rohrzucker allmählich in Glykose umwandle, zugleich aber kam er zu dem höchst bemerkenswerthen Resultate, dass einige neutrale Salze diese Umwandlung völlig oder theilweise verhinderten. Béchamp kommt zu dem Schlusse, dass die Umwandlung des Rohrzuckers in Glykose hierbei wesentlich durch vor sich gehende *Schimmelbildung* bedingt werde. Meinen eigenen in Folgendem zu besprechenden Versuchen habe ich im Wesentlichen die Beobachtungen Béchamp's, auf die ich

*) Journ. de pharm. [3] **1**, 469 und Journ. f. prakt. Chem. **27**, 281; Biot, Compt. rend. t. **16**, 528.

) Ann. de chim. et ph. **83, 106.

***) Transformation du sucre de canne par l'action de l'eau pure Compt. rend. t. **39**, 914.

†) Sur l'influence de l'eau pure etc. sur le sucre de canne. Compt. rend. t. **40**, 436; Journ. f. prakt. Chem. **74**, 495 id. l. c. **69**, 433.

zurückkommen werde, zu Grunde gelegt; jedoch habe ich den Nachweis einer Molekularveränderung des Rohrzuckers, einer Umwandlung desselben in Fruchtzucker, zugleich auf andere und wohl sicherere Weise zu liefern versucht. Béchamp beschränkt sich nämlich darauf, aus der verminderten Drehung der Polarisationsebene die Veränderung zu beweisen, und da einige seiner Salzlösungen zwar eine Verminderung der Drehung, jedoch eine fast constante bewirken, so glaubt er hieraus nicht auf Fruchtzuckerbildung, sondern auf eine ähnliche rotationsvermindernde Verbindung dieser Salze mit Rohrzucker schliessen zu müssen, wie solche früher von Biot zwischen Weinsäure und Borsäure und Zucker und ganz neuerdings von Sostmann*) für ätzende Alkalien und Zucker nachgewiesen worden ist. Von der Fruchtzuckerbildung überzeugte ich mich ausser durch die beobachtete Verminderung der Drehung auch namentlich bei jedem Versuche durch den Nachweis der Fähigkeit der betreffenden Zuckerlösung die Fehling'sche alkalische Kupferlösung zu reduciren. Jedenfalls ist hierdurch falls eine Reduction eintritt, sicher festgestellt, dass wirklich eine Molekularveränderung des Rohrzuckers stattgefunden habe. Zugleich untersuchte ich Zuckerlösungen mit und ohne Salzzusatz nicht nur nach dem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch auf ihre Reductionsfähigkeit nach dem Erhitzen.

In keinem Falle aber wurden die Versuche von mir so lange ausgedehnt wie von Béchamp. Dieser liess die Zuckerlösungen 9 — 17 Monate lang stehen und untersuchte sie von Zeit zu Zeit. Hierbei ist eine Schimmelbildung unvermeidlich und es ist alsdann nicht mehr zu entscheiden, ob durch den reinen Einfluss des Wassers und der Salze der Zucker invertirt worden, oder ob die gebildeten Pilze als Ferment gewirkt haben. Das Maximum der Dauer meiner Versuche betrug fünf Tage und war hierbei von einer Schimmelbildung durchaus Nichts zu bemerken. Nur so schien es mir möglich ein Resultat zu erhalten, welches nicht beeinflusst sei durch die namentlich bei Zuckerlösungen so rasch vor sich gehende

*) Zeitschr. f. Rübenzuckerfabr. **16**, 272.

Pilzbildung. Auf Grund dieser Versuche komme ich dann zu dem Schlusse, dass sich Rohrzucker bei Gegenwart reinen Wassers sowie einiger Salzlösungen allmählich in Fruchtzucker umwandle und zwar nicht in Folge einer Schimmelbildung, sondern wahrscheinlich in Folge einer ähnlichen Reaction, wie die der verdünnten Säuren auf Zucker ist.

Ich führe zunächst kurz Béchamp's Versuche an, um die Resultate seiner sowie meiner eigenen später folgenden Beobachtungen unmittelbar vergleichen zu können.

Béchamp's Versuche.

Die erste Notiz Béchamp's über seine Beobachtungen erschien 1855. Dieselbe beschränkte sich damals auf die Untersuchung des reinen Wassers und des Zinkchlorid und Chlorcalium enthaltenden Wassers auf Rohrzucker. Die Grösse der Drehung wurde mittelst eines Soleil'schen Saccharometers bei 200 Mm. Röhrenlänge gemessen.

16,365 Grm. Kandis in 100 C.C. nachstehender Flüssigkeit gelöst	Drehung der Polarisationsebene					
	16. Mai 1854 15° C.	17. Mai 16° C.	20. Mai 16° C.	15. Juni 18° C.	20. Aug. 21° C.	5. Febr. 1855 4,5° C.
Destillirtes Wasser .	23,88	23,47	22,85	22,39	17,28	7,80
Zinkchlorid	22,32	22,20	22,10	22,14	22,27	22,28
Chlorcalcium . . .	22,34	22,15	22,10	22,08	22,14	22,28
Desgl.	22,34	22,13	22,17	22,25	22,22	22,29

Die ausführliche Abhandlung Béchamp's über diesen Gegenstand erschien 1859. In dieser berichtet er über drei Versuchsreihen, welche von ihm über den Einfluss des reinen Wassers und verschiedener Salzlösungen auf Rohrzucker angestellt worden sind. Die erste ist die bereits angeführte. In der zweiten Versuchsreihe sucht Béchamp den möglichen Einfluss des Schimmels durch Zusatz von arseniger Säure, Quecksilberchlorid und Kreosot zu verhindern. Nach diesen Versuchen verhindern Körper, welche die Schimmelbildung verhindern, auch die Verminderung des Drehungsvermögens. In der dritten Versuchsreihe wurde ausgekochtes und vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft bewahrtes Wasser ange-

wendet. Es entwickelte sich kein Schimmel und das Rotationsvermögen änderte sich nicht.

Alle die Versuche Béchamp's, wo sich Pilzbildungen zeigten und das sind die meisten, lassen uns über den Einfluss des betreffenden Salzes auf Rohrzucker im Unklaren, da mit dem Polarisationsapparat nicht nachgewiesen werden kann, ob nicht schon vor Eintritt der Pilzbildung eine Veränderung der Zuckerlösung begann, die dann nur durch die Pilzfermentation vollendet wurde.

Das Hauptresultat Béchamp's ist, dass kaltes Wasser den Rohrzucker nicht verändere, dass vielmehr eine solche Veränderung *blos* die Folge einer als Ferment wirkenden Pilzbildung sei.

Eigene Versuche.

Ueber die Untersuchungsmethode sowie über die Beschaffenheit der Reagentien bemerke ich Folgendes. Als Rohrzucker diente gute Raffinade, deren Gehalt an chemisch reinem Zucker vorher ermittelt wurde. Die Zuckerlösungen wurden durchschnittlich ungefähr 10procentig gewählt, die angewendeten Salze wurden nur in sehr geringen Mengen zugesetzt um möglichst ein Verhältniss darzustellen, wie es in den Rübensäften vorkommt*). Als Normalmenge wurde auf 100 C.C. Zuckerlösung 0,2 Grm. Gyps angewendet und die andern Salze in einer dem Gyps äquivalenten Menge zugesetzt. Die Bestimmung des Zuckers geschah mittelst eines revidirten Ventzke-Soleil'schen Polarisationsapparates, welcher bei Anwendung von 200 Mm. langen Röhren und einer Lösung, welche in 100 C.C. 26,048 Grm. chemisch reinen Rohrzucker enthält, 100 Grad Rechtsdrehung angiebt.

Die veränderten Zuckerlösungen wurden auf ihre Reaction auf Lakmuspapier geprüft. Die Veränderung derselben wurde sowohl mittelst des Polarimeters, als auch namentlich durch ihre Reaction auf Fehling's alkalische Kupferlösung untersucht. Zu diesem Zwecke wurden ca. 5 Grm. der zu un-

*) Es ist diess dadurch motivirt, dass die Untersuchungen zugleich Aufschluss über das Verhalten der Salze beim praktischen Rübenzuckerfabrikbetriebe geben sollten.

tersuchenden Lösung auf etwa 100 C.C. verdünnt und zwei Stunden lang mit 10 C.C. einer Fehling'schen Lösung, von der 1 C.C. = 0,005 Grm. Traubenzucker entsprach, bei 70 — 80° C. erhitzt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wurde mittelst eines sehr verdünnten Chamäleons titrirt. Der durch die Reduction gefundene veränderte Zucker wurde auf wasserfreien Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ berechnet. Die angewendete Raffinade wurde vorher stets mit Fehling'scher Lösung auf einen etwaigen Gehalt an invertirtem Zucker untersucht. Nur wenn sich nach zweistündigem Erhitzen der blauen Lösung durchaus keine Reduction des Kupferoxyds bemerken liess, wurde der Zucker zu den Versuchen für brauchbar befunden. Bei der Angabe der Polarisationsgrade wurde das Mittel von 3 auf einanderfolgenden gutstimmenden Beobachtungen genommen. Der Beobachtungsfehler betrug nach verschiedenen Versuchen 0,1 bis 0,2°.

Im Ganzen wurden drei Versuchsreihen angestellt und bei diesen sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen beobachtet. Die Einwirkung wurde nie länger als 5 Tage fortgesetzt, weil nach dieser Zeit stets eine Schimmelbildung begann. Bei den angeführten Versuchen wurde eine solche nie bemerkt.

Erste Versuchsreihe.

Die angewendete Raffinade zeigte im Polarimeter 98,5 p.C. $C_{12}H_{11}O_{11}$, der Rest erschien als Wasser. Beim Verbrennen des Zuckers zeigte sich kein wägbarer Rückstand. Die Lösung des Zuckers wurde bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Von diesem Zucker wurden 100 Grm. in Wasser zu 1000 C.C. Flüssigkeit gelöst. Die Untersuchung der Lösung ergab:

Polarisationsgrade		Procente Zucker		Differenz
Ber.*)	Gef.	Ber.	Gef.	
37,81	37,7	9,49	9,46	0,03

Zu jedem Versuche wurden nun 100 C.C. dieser Lösung verwendet und die an der Luft gestandene Lösung vor der Untersuchung wieder genau auf 100 C.C. ergänzt. Die Lö-

*) Nach dem Ansatze:

$$26{,}048 : 100 = 9{,}85 : x.$$

sungen wurden in gleich grossen Bechergläsern lose mit Fliesspapier bedeckt der Luft ausgesetzt. Die Versuche dieser Reihe theilen sich nach der Dauer und Art der Einwirkung in drei Gruppen:

1) Untersuchung der reinen Lösung sofort nach der Darstellung.

2) Untersuchung der Lösung nach dreitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Hierzu wurden verwandt

a) reine Lösung,

b) reine Lösung mit Gyps,

c) reine Lösung mit Gyps und Salmiak *).

3) Untersuchung der Lösung nach fünftägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und darauf folgendes 3—4stündiges Erhitzen im Wasserbade bei 70° R. unter Ersetzen des verdampfenden Wassers. Die Zusammensetzung der verwendeten Lösungen war dieselbe wie unter 2) b und c.

Ich lasse die Resultate dieser Versuchsreihe hier übersichtlich folgen:

	a			b	c	d	e	f
	Reine Lösung sofort nach der Darstellung			100 C.C. reine Lösung	100 C.C. + 0,2 Grm. CaS	100 C.C. + 0,2 Grm. CaS + 0,157 Grm. NH_4Cl	100 C.C. + 0,2 Grm. CaS	100 C.C. + 0,2 Grm. CaO,SO_3 + 0,157 Grm. NH_4Cl
	Berechnet	Gefunden	Differenz	3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen			Nach 5tägigem Stehen 3 Stunden bei 70° R. erhitzt	
Reaction . .	neutral			neutral	neutral	neutral	neutral	schwach sauer
Polarisation .	37,81	37,7	0,11	37,7	37,8	37,8	37,5	34,6
Rohrzucker p.C.	9,49	9,46	0,03	9,46	9,49	9,49	9,41	8,72
Invertzucker p.C.	0,00	0,00	—	0,025	0,000	0,000	0,021	0,454

Zu d ist zu bemerken: der zu diesem Versuche verwendete Gyps war schwefelcalciumhaltig, daher auch anfangs

*) Zu dieser Combination veranlasste die von Stammer (Dingl. polyt. Journ. **161**, 139) gemachte Beobachtung, dass man durch getrenntes Kochen von einer gyps- und einer chlorammoniumhaltigen Zuckerlösung neutrale Lösungen, durch Vermischen beider und erneutes Kochen binnen Kurzem eine stark saure Lösung erhält.

eine schwache Schwefelwasserstoffentwickelung, sowie eine geringe alkalische Reaction wahrgenommen werden konnte. Nach kurzem Kochen der Flüssigkeit wurde jedoch die Reaction erst neutral, dann schwach sauer (Stammer).

Zweite Versuchsreihe.

Die benutzte Raffinade, die ganz wie in der ersten Versuchsreihe geprüft und angewendet wurde, zeigte einen Zuckergehalt von 99,1 p.C. Sie enthielt keinen Traubenzucker und hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand. Eine Lösung von 100 Grm. dieses Zuckers in 1000 C.C. Wasser ergab:

Polarisationsgrade		Procente Zucker		Differenz
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
38,05	38,0	9,55	9,54	0,01

Die Versuche dieser Reihe wurden mit Ausnahme des Controlversuchs e in der Weise angestellt, dass 100 C.C. der Lösung sogleich nach der Darstellung unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln 3—4 Stunden lang bei 70 bis 80° R. erhitzt wurden, um zu sehen, ob sich in diesem Falle eine ähnliche Zersetzung zeigte, wie in den Lösungen, welche nach 5tägigem Stehen bei dieser Temperatur erhitzt wurden (Vers. I, e, f). Zur Untersuchung kamen

1) reine Lösung,
2) „ „ + Gyps,
3) „ „ + Gyps und Salmiak,
4) „ „ + Chlornatrium,
5) „ „ + Gyps und Chlornatrium.

Die Resultate sind folgende:

	a			b	c	d	e	f	g
	Reine Lösung sofort nach der Darstellung			100 C.C. reine Lösung	100 C.C. + 0,2 Grm. CaS	100 C.C. + 0,2 Grm. CaS + 0,157 Grm. NH_4Cl	100 C.C. reine Lösung 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur	100 C.C. + 0,172 Grm. NaCl	100 C.C. + 0,172 Grm. NaCl + 0,2 Grm. CaS
	Berechnet	Gefunden	Differenz	Sogleich 3 Stunden lang bei 70° R. erhitzt				Sogleich 3 Stunden bei 70° R. erhitzt	
Reaction . .	neutral			neutral	neutral	schwach sauer	neutral	neutral	neutral
Polarisation .	38,05	38,0	0,05	38,0	37,9	36,6	38,0	37,9	37,5
Rohrzucker p.C.	9,55	9,54	0,01	9,54	9,51	9,20	9,54	9,51	9,41
Invertzucker p.C.	0,00	0,00	—	0,000	0,000	0,080	0,021	0,000	Spur

Dritte Versuchsreihe.

Die Raffinade zeigte eine Drehung entsprechend einem Zuckergehalte von 99,25 p.C. Traubenzucker und Asche = 0. Die Lösung enthielt:

Polarisationsgrade		Procente Zucker		Differenz
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
38,1	38,0	9,56	9,54	0,02

Zur Untersuchung gelangten:

1) Lösungen, nachdem sie 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatten und zwar

a) reine Lösung,

b) reine Lösung + salpetersaures Kali,

c) reine Lösung + schwefelsaure Magnesia.

2) Lösungen, welche nach 5tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Stunden lang bei 70° R. erhitzt worden waren

a) reine Lösung + salpetersaures Kali,

b) reine Lösung + schwefelsaure Magnesia.

	a			b	c	d	e	f
	Reine Lösung sofort nach der Darstellung			3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen			Nach 5tägigem Stehen 3 Stunden bei 70° R. erhitzt	
	Berechnet	Gefunden	Differenz	100 C.C. reine Lösung	100 C.C. + 0,297 Grm. KO,NO_5	100 C.C. + 0,176 Grm. MgO,SO_3	100 C.C. + 0,297 Grm. KO,NO_5	100 C.C. + 0,176 Grm. MgO,SO_3
Reaction . .	neutral			neutral	neutral	neutral	neutral	neutral
Polarisation .	38,1	38,0	0,1	37,9	37,9	38,0	37,6	37,6
Rohrzucker p.C.	9,56	9,54	0,02	9,51	9,51	9,54	9,44	9,44
Invertzucker p.C.	0,00	0,00	—	0,020	0,000	0,002	0,038	0,013

Fassen wir die Resultate dieser drei Versuchsreihen zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlussfolgerungen:

I. Rohrzucker wird durch reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur *ohne Eintreten einer bemerkbaren Pilzbildung* allmählich in Glykose übergeführt. Durch mehrstündiges Erhitzen einer verdünnten Rohrzuckerlösung sofort nach der Darstellung bei einer dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur tritt *keine* Molekularveränderung des Zuckers ein.

II. Einige Salze verhindern bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Glykose, so z. B. Gyps, Gyps und Chlorammonium, salpetersaures Kali, während andere, z. B. schwefelsaure Magnesia, dieselbe nicht vollständig zu verhindern vermögen, jedoch die Einwirkung des Wassers zu schwächen scheinen.

III. Werden mit gewissen Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden bei 70° R. erhitzt, so tritt gewöhnlich eine verhältnissmässig starke Umsetzung des Rohrzuckers in Glykose ein, so bei Gyps, salpetersaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia. — Die stärkste Einwirkung auf den Zucker zeigte hierbei Gyps und Chlorammonium zugleich enthaltendes Wasser, wobei gleichzeitig in Folge der Bildung eines sauren Salzes (da sich Ammoniak verflüchtigt) die Zuckerlösung schwach saure Reaction annahm.

IV. Mit Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen, welche *sofort nach ihrer Darstellung* mehrere Stunden bei 70° R. erhitzt wurden, zeigten nur in dem einen Falle der Combination von Gyps mit Chlorammonium eine Glykosebildung; *keine* Einwirkung dagegen zeigten reines Wasser, Gyps, Chlornatrium, Chlornatrium und Gyps.

V. Es scheint demnach die Annahme Béchamp's bewiesen zu sein, dass einige Salze durch *„persönlichen"* Einfluss, wie er es nennt, ohne Bildung von Schimmel den Rohrzucker in Glykose umzusetzen vermögen. Jedoch ist bei kurzer Einwirkung solcher Lösungen es nicht möglich, den Nachweis der Umsetzung des Rohrzuckers mit dem Polarisator zu liefern, da die Beobachtungsfehler des Instruments grösser sind, als die Mengen entstandener Glykose. Daher kann die Anwesenheit so geringer Mengen veränderten Zuckers mit Sicherheit nur durch die Reduction der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung bewiesen werden.

VI. Die Einwirkung des reinen Wassers und der Salzlösungen auf den Rohrzucker darf nie länger als einige Tage ausgedehnt werden, weil man sonst nicht mit Sicherheit auf den Ausschluss einer Schimmelbildung rechnen kann.

VII. Vorstehende Versuche scheinen demnach gegen die

Annahme Béchamp's zu sprechen, dass bei gewöhnlicher Temperatur Rohrzucker in rein wässeriger Lösung *nur* in Folge einer Fermentation durch entstandene Mycotyledonen allmählich in Fruchtzucker umgewandelt werde. Solche Zuckerlösungen enthalten vielmehr *vor* dem Eintritt jeder Schimmelbildung bereits kleine, allerdings mit dem Polarisator nicht bemerkbare Mengen von Glykose. Die Umbildung des Rohrzuckers wird wahrscheinlich nicht durch eine wahre Gährung und durch Entwickelung einer Säure unmittelbar nach entstandenem Ferment eingeleitet, da alle reinen Zuckerlösungen, nachdem sie drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatten (Versuch I b, II c, III b). sich gegen das empfindlichste Lakmuspapier vollkommen neutral verhielten und doch durch die in ihnen nachweisbare Glykose bewiesen, dass die Umbildung eingeleitet sei. — Wir müssen demnach dem Wasser in diesem Falle dieselbe Rolle zuschreiben, welche verdünnte Säuren bei ihrer Einwirkung auf Rohrzucker spielen.

VIII. Ob der bei diesen Zersetzungen sich bildende Invertzucker wirklich $C_{12}H_{12}O_{12}$ ist, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden, da ausser Fruchtzucker viele andere Kohlenhydrate die Fähigkeit haben, die Fehling'sche alkalische Kupferlösung zu reduciren.